



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 838**

51 Int. Cl.:  
**C09D 167/00** (2006.01)  
**C09D 167/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03742816 .6**  
86 Fecha de presentación : **19.02.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1483347**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54 Título: **Barniz que contiene un polioli de copoliéster altamente ramificado.**

30 Prioridad: **20.02.2002 US 359013 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73 Titular/es:  
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**1007 Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19805, US**

72 Inventor/es: **Barsotti, Robert, John;**  
**Douglas, Carl, Brent;**  
**Kelly, Renee, Jeanne y**  
**Wilczek, Lech**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 266 838 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Barniz que contiene un poliol de copoliéster altamente ramificado.

**5 Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

Esta invención se refiere a barnices de secado rápido que son particularmente útiles para el reacabado automotor y para las aplicaciones OEM de automoción (Manufactura de Equipo Original).

**2. Descripción de la técnica anterior**

El acabado típico sobre un automóvil o una carrocería de camión comprende una capa de imprimación electrodepositada, una capa de imprimación opcional o una capa de pulimento de imprimación sobre la capa electrodepositada y entonces una capa de recubrimiento pigmentada y sobre la capa de recubrimiento de la base pigmentada, se aplica una capa de recubrimiento transparente. Se puede usar un mono-recubrimiento pigmentado en lugar de un recubrimiento transparente/recubrimiento de base. Se ha utilizado un número de barnices transparentes y pigmentados como OEM de automoción y como recubrimientos de reacabado automoción, tales como, capas de imprimación, recubrimientos de base y recubrimientos transparentes pero ninguno consigue los tiempos de secado rápidos que se desean en combinación con propiedades físicas excelentes, tales como la resistencia al astillado y a la humedad y la adhesión.

Durante el reacabado de automóviles camiones, se lijan o se muelen por medios mecánicos las áreas pintadas dañadas que poseen mellas, zonas estropeadas, rascaduras y similares en el área dañada y alrededor. A veces se separa el recubrimiento original de una porción o del automóvil completo o de la carrocería del camión completa para exponer el sustrato (*por ejemplo*, el metal desnudo) de debajo. Después de reparar el daño, se recubre la superficie reparada y se secan y se curan las capas aplicadas.

Una preocupación clave para un usuario del reacabado es que el recubrimiento en uso posea propiedades físicas excelentes, tales como la resistencia al astillado y a la humedad, y la adhesión.

Otra preocupación clave de la industria del reacabado del automóvil y del camión es la productividad, *es decir*, la habilidad para completar una operación de reacabado entera en la mínima cantidad de tiempo. Para cumplir un nivel de productividad elevado, cualquier recubrimiento que se aplique necesita poseer la habilidad de secarse en condiciones de temperatura ambiente o elevada en un período de tiempo relativamente corto. El término "seco" significa que el acabado resultante está físicamente seco al tacto en un período de tiempo relativamente corto para minimizar una recogida sucia, y, en el caso del recubrimiento base, para permitir la aplicación del recubrimiento transparente posterior.

Los barnices disponibles comercialmente en la actualidad no poseen estas características únicas de secarse rápidamente bajo condiciones de temperatura ambiente junto con la habilidad para formar un acabado que posea una resistencia al astillado y a la humedad y una adhesión mejoradas. Sería ventajoso poseer un barniz con esta combinación única de propiedades.

**45 Objetivo de la invención**

Esta invención se dirige a un barniz que comprende un poliol de copoliéster altamente ramificado que posee un peso molecular promedio en número que está en el rango desde 1000 hasta 30000, grupos hidroxilo que están en el rango desde 5 hasta 200 por cadena de polímero y grupos carboxilo que están en el rango desde 0 hasta 40 por cadena de polímero, polimerizando dicho poliol de copoliéster a partir de una mezcla de monómero que posee un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, una lactona de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos; y uno o más monómeros de hiperramificación, teniendo dicho monómero de hiperramificación un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y tres grupos hidroxilo, o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, y donde la relación de peso entre el monómero de hiperramificación y el extensor de la cadena en dicha mezcla de monómeros está en el rango desde 1/0,3 hasta 1/20.

Esta invención se dirige además hacia un proceso para producir un recubrimiento sobre la superficie de un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

aplicar una capa de un barniz sobre dicha superficie, comprendiendo dicho barniz un poliol de copoliéster altamente ramificado que posee un peso molecular promedio en número que está en el rango desde 1000 hasta 30.000, grupos hidroxilo que están en el rango desde 5 hasta 200 por cadena de polímero y grupos carboxilo que están en el rango desde 0 hasta 40 por cadena de polímero, polimerizando dicho poliol de copoliéster a partir de una mezcla de monómero que contiene un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, una lactona de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos; y uno o más monómeros de hiperramificación, poseyendo dicho monómero de hiperramificación un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y tres grupos hidroxilo, o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, y donde

la relación de peso entre el monómero de hiperramificación y el extensor de la cadena en dicha mezcla de monómeros está en el rango desde 1/0,3 hasta 1/20; y

secar dicha capa para formar dicho recubrimiento sobre dicha superficie de dicho sustrato.

5

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa aquí:

10 Se determina el “peso molecular promedio en número” y el “peso molecular promedio en peso” mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) proporcionado por Hewlett-Packard, Palo Alto, California. A menos que se indique de otro modo, la fase líquida que se usó era tetrahidrofurano y el estándar que utilizó era polimetilmetacrilato.

15 “Polidispersidad” significa peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número.

“Extracto seco de polímero” o “Extracto seco de aglutinante” significa un polímero o un aglutinante en su estado seco.

20 “Funcionalidad” significa el peso molecular promedio en número (Mn) dividido por el peso equivalente calculado del grupo funcional. El grupo funcional preferido es un grupo hidroxilo. Por ejemplo, la funcionalidad de un polioli de copoliéster altamente ramificado es el peso molecular promedio en número (Mn) dividido por el peso equivalente del hidroxilo (HEW) o Mn/HEW.

25 “Valencia libre” significa un lugar de enlace en una parte (átomo, grupo de átomos, grupo funcional, radical, molécula, compuesto, oligómero o polímero) que es capaz de formar un enlace químico con otro átomo, grupo de átomos, grupo funcional, radical, molécula, compuesto, oligómero o polímero. Por ejemplo, el pentaeritritol proporciona un radical pentilo tetravalente que posee cuatro valencias conectadas a cuatro grupos hidroxilo. El ácido trimetilolacético proporciona un radical butilo tetravalente que posee cuatro valencias conectadas a tres grupos hidroxilo y a un grupo carboxilo. El ácido dimetilolpropiónico proporciona un radical butilo trivalente que posee tres valencias libres conectadas a dos grupos hidroxilo y a un carboxilo. El trimetilolpropano proporciona un radical hexilo trivalente que posee tres valencias libres conectadas a tres grupos hidroxilo. La caprolactona proporciona un radical pentilo divalente que posee dos valencias libres conectadas a un grupo éster interno divalente.

35 “(Met)acrilato” significa acrilato y metacrilato.

“Tg” (temperatura de transición vítrea) medida en °C determinada por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial).

40 La presente invención se dirige hacia un barniz adecuado para varios procesos de recubrimiento, tales como el OEM de automoción y el reacabado en automoción. El nuevo barniz es particularmente bien adecuado para el uso en el reacabado en automoción que se usa para reparar o reacabar las carrocerías de coches y de camiones.

#### *Polioli de Copoliéster Altamente Ramificado*

45 El nuevo barniz de la presente invención incluye un polioli de copoliéster altamente ramificado en el rango desde un 2 por ciento hasta un 100 por ciento, preferiblemente, en el rango desde un 5 por ciento hasta un 50 por ciento, y más preferiblemente en el rango desde un 10 por ciento hasta un 40 por ciento; siendo los porcentajes en porcentajes en peso basados en el peso total del sólido de barniz.

50 El polioli de copoliéster altamente ramificado posee un peso molecular promedio en número que no excede 30.000, preferiblemente en el rango desde 1.000 hasta 30.000, más preferiblemente en el rango desde 2.000 hasta 20.000, aún más preferiblemente en el rango desde 5.000 hasta 15.000. El polioli de copoliéster posee grupos hidroxilo que están en el rango desde 5 hasta 200 por cadena de polímero, preferiblemente desde 6 hasta 70, y más preferiblemente desde 10 hasta 50, y grupos carboxilo que están en el rango desde 0 hasta 40 por cadena, preferiblemente desde 1 hasta 40, más preferiblemente desde 1 hasta 20 y más preferiblemente desde 1 hasta 10. La Tg (temperatura de transición vítrea) del polioli de copoliéster está en el rango desde -70°C hasta 50°C, preferiblemente desde -65°C hasta 40°C, y más preferiblemente desde -60°C hasta 30°C.

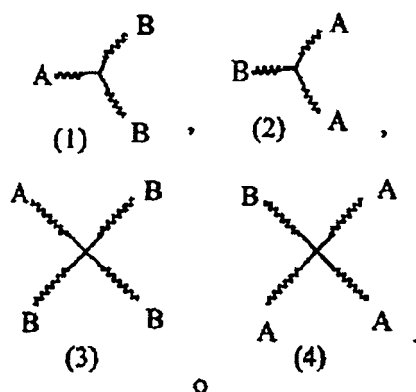
60 Se polimeriza el polioli de copoliéster altamente ramificado convencionalmente a partir de una mezcla de monómero que contiene un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, una lactona de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos; y uno o más monómeros de hiperramificación.

Algunos de los ácidos hidroxicarboxílicos adecuados incluyen el ácido glicólico; el ácido láctico; los ácidos 3-hidroxicarboxílicos, *por ejemplo*, el ácido 3-hidroxipropiónico, el ácido 3-hidroxibutírico, el ácido 3-hidroxivalérico, y el ácido hidroxipiválico.

Algunas de las lactonas adecuadas incluyen la caprolactona, la valerolactona; y las lactonas de los correspondientes ácidos hidroxicarboxílicos, tales como, el ácido glicólico; el ácido láctico; los ácidos 3-hidroxicarboxílicos, *por ejem-*

plo, el ácido 3-hidroxi propiónico, el ácido 3-hidroxi butírico, el ácido 3-hidroxi valérico, y el ácido hidroxipivalico. Se prefiere la caprolactona.

Los monómeros de hiperramificación adecuados incluyen aquéllos que poseen un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y tres grupos hidroxilo, o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo. Se pueden representar estructuralmente los monómeros anteriores mediante las siguientes estructuras donde A es un carboxilo y B es un hidroxilo:



Se debe indicar que aunque se muestran los grupos A y B en la posición terminal en las estructuras anteriores, se contempla que se pudieran colocar estos grupos en cualquier lugar en estas estructuras. Algunos de los monómeros de hiperramificación adecuados incluyen el ácido dialquilolpropiónico, preferiblemente el ácido dimetilolpropiónico y el ácido dietilolpropiónico; el ácido trimetilolacético; el ácido cítrico; el ácido málico; el ácido glucónico; y una combinación de ellos.

Cuando la mezcla de monómero que se ha mencionado anteriormente contiene un monómero de hiperramificación que posee dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, se hace reaccionar más el poliéster altamente ramificado resultante con un monoepóxido, tal como el óxido de etileno, el óxido de propileno, el epoxibutano, el epoxiciclohexano, el epoxidecano, y el Glydextx<sup>®</sup> N-10, un éster de glicidilo mixto de Exxon Chemicals, Houston, Texas; un diol que posee un hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario o terciario, tal como el 2-etil-1,3-hexanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,2-propanodiol, o una combinación de ellos; o una combinación del monoepóxido y del diol para proporcionar el poliéster altamente ramificado con el rango de grupos hidroxilo que se ha descrito. Se debería entender que controlando la cantidad de monoepóxido o de diol que se usa para la post-reacción, se pueden dejar intactos algunos de los grupos carboxilo en el copoliéster altamente ramificado resultante, proporcionando de este modo el poliéster altamente ramificado con un rango deseado de grupos carboxilo.

La relación en peso del monómero de hiperramificación respecto al extensor de cadena en la mezcla de monómero está en el rango desde 1/0,3 hasta 1/20, preferiblemente desde 1/1 hasta 1/10 y más preferiblemente desde 1/1,5 hasta 1/4.

La mezcla de monómero puede incluir además uno o más agentes de control de peso molecular que posean dentro del rango desde 1 hasta 6 funcionalidades que se seleccionan a partir del grupo que consiste en un hidroxilo, una amina, un epóxido, un carboxilo y una combinación de ellos. Algunos de los agentes de control de peso molecular adecuados pueden incluir alcoholes polihídricos, tales como el etilenglicol, los propanodiolos, los butandiolos, los hexanodiolos, el neopentilglicol, el dietilenglicol, el ciclohexanodiol, el ciclohexandimetanol, el trimetilpentandiol, el etilbutilpropanodiol, el ditrimetilpropano, el trimetiloletano, el trimetilolpropano, el glicerol, el pentaeritritol, el dipentaeritritol; el polialquilenglicol, tal como, el polietilenglicol y el polipropilenglicol. Los alcoholes polihídricos preferidos son el ditrimetilpropano, el trimetiloletano, el trimetilolpropano y el pentaeritritol. También se pueden usar alcoholes monohídricos, tales como, el ciclohexanol y el 2-etilhexanol.

Algunos de los agentes de control de peso molecular adecuados incluyen epóxidos tales como, los monoepóxidos, *por ejemplo*, el óxido de etileno, el óxido de propileno, los epoxibutanos, el epoxiciclohexano, el epoxidecano, y el Glydextx<sup>®</sup> N-10, un éster de glicidilo mixto de Exxon Chemicals, Houston, Texas. También se pueden usar poliepóxidos, tales como, los ésteres de glicidilo, *por ejemplo*, Araldite<sup>®</sup> CY-184 de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York. También se pueden usar los epóxidos cicloalifáticos y los glicidil éteres del sorbitol. Otros que se pueden usar son los glicidil éteres del Bisfenol A, los copolímeros del metacrilato de glicidilo, los epiclorhidrina-polioles y los compuestos poliinsaturados epoxidizados, *por ejemplo*, aceites naturales epoxidizados y polibutadienos epoxidizados.

Algunos de los agentes de control de peso molecular pueden incluir las monoaminas, tales como la butilamina, la hexilamina, y la ciclohexilamina; las poliaminas, tales como la etilendiamina, la hexametilendiamina, la dietilentriamina, y la diamina PACM proporcionada por Airproducts Inc., Allentown, Pennsylvania, o combinaciones de ellas.

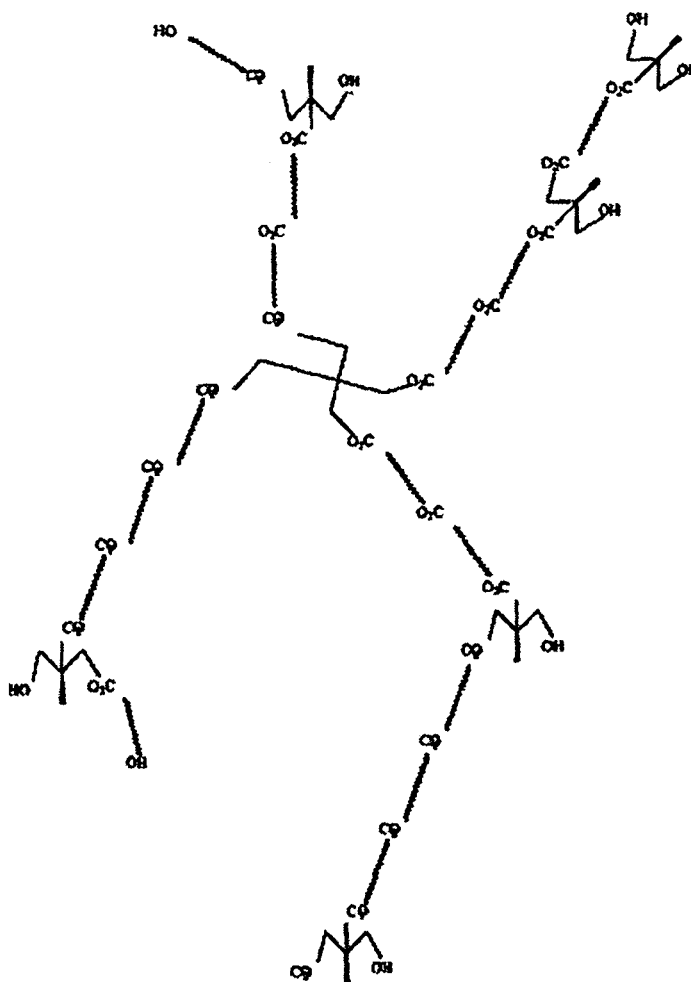
## ES 2 266 838 T3

Algunos de los agentes de control de peso molecular pueden incluir los ácidos carboxílicos, tales como el ácido acético, el ácido hexanoico, el ácido adípico, el ácido azelaico o combinaciones de ellos. Los ácidos carboxílicos pueden poseer, por ejemplo, dos grupos carboxilo y dos grupos hidroxilo, tales como el ácido tartárico.

5 Dos polioles de copoliéster altamente ramificados preferidos son (1) el producto de reacción del ácido dimetilolpropiónico y la caprolactona, y (2) el producto de reacción del ácido dimetilolpropiónico, la caprolactona y el pentaeritritol. Estos polioles producen barnices que forman recubrimientos que poseen una resistencia al astillado y a la humedad excelentes, adhesión y un tiempo de secado rápido.

10 La mezcla de monómero incluye preferiblemente el ácido dialquilolpropiónico, tal como el ácido dimetilolpropiónico y la caprolactona. La mezcla de monómero más preferida además incluye el pentaeritritol, el trimetilolpropano o más preferiblemente el pentaeritritol. Un barniz que contiene los polioles de copoliéster altamente ramificados resultantes forma recubrimientos que poseen una resistencia al astillado y a la humedad excelentes, adhesión y un tiempo de secado rápido.

15 Se puede producir el poliol de copoliéster altamente ramificado polimerizando, en un paso, la mezcla de monómero que incluye el extensor de cadena y los monómeros altamente ramificados. Si se desea, la mezcla de monómero en el siguiente proceso de polimerización al azar en un paso también puede incluir al agente de control de peso molecular. Un ejemplo del poliol de copoliéster altamente ramificado resultante que se ha producido mediante el proceso de un solo paso tiene la siguiente estructura:



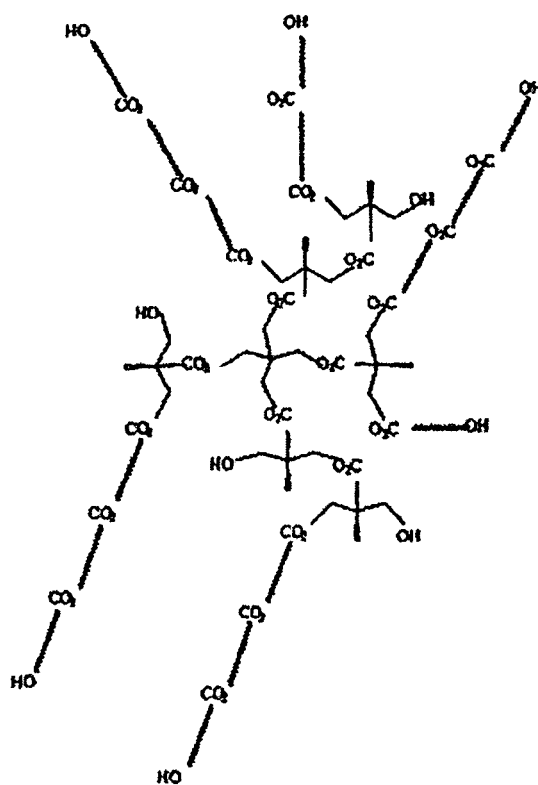
**Estructura 1**

65 donde la mezcla de monómeros que se usa para producir el poliol de copoliéster altamente ramificado de la Estructura 1 incluye, la caprolactona como un extensor de cadena, el ácido dimetilolpropiónico como un monómero de hiperramificación y el pentaeritritol como un agente de control de peso molecular.

## ES 2 266 838 T3

Alternativamente, se puede producir el polioli de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero los monómeros altamente ramificados seguido de la polimerización del extensor de cadena. De este modo, en el primer paso, se polimeriza la mezcla de monómero, que incluye monómeros altamente ramificados, y entonces en el segundo paso, se continúa la polimerización con la adición del extensor de cadena.

En otra alternativa, se produce el polioli de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero el agente de control de peso molecular y los monómeros altamente ramificados seguido de la polimerización del extensor de cadena. De este modo, en el primer paso, se polimeriza la mezcla de monómero, que incluye los monómeros altamente ramificados y el agente de control de peso molecular, y entonces en el segundo paso, se continúa la polimerización con la adición del extensor de cadena. Un ejemplo del polioli de copoliéster altamente ramificado resultante que se ha producido mediante tal proceso de dos pasos tiene la siguiente estructura:

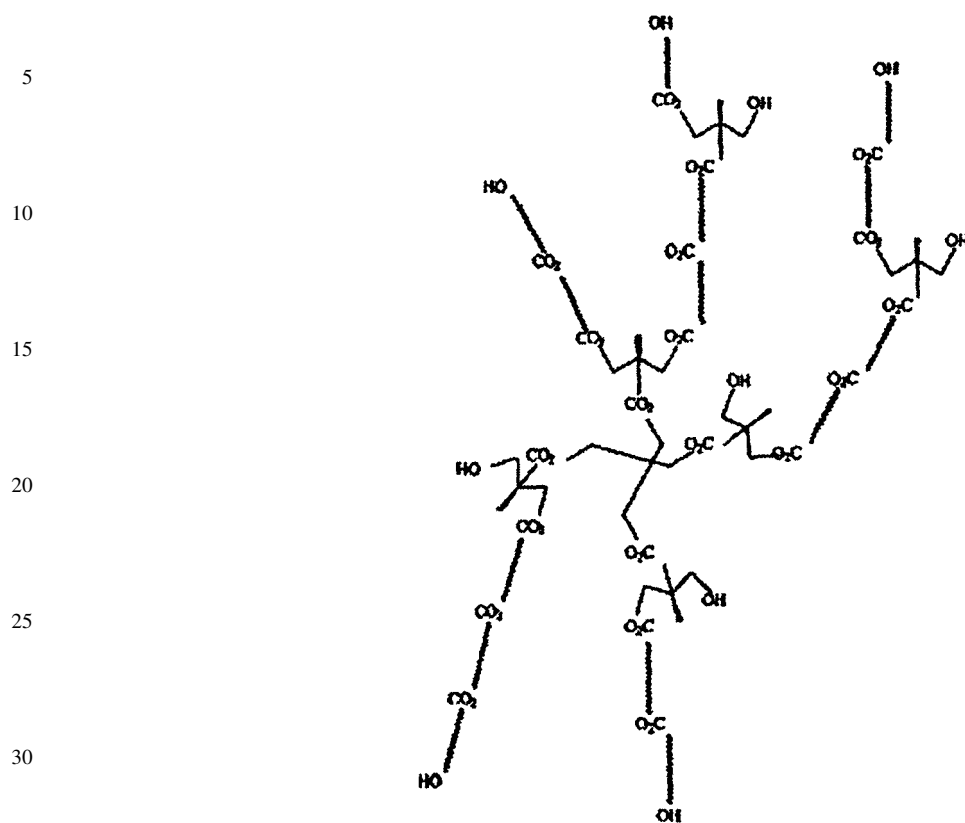


**Estructura 2**

donde la mezcla de monómeros que se usa para producir el polioli de copoliéster altamente ramificado de la Estructura 2 incluye la caprolactona como un extensor de cadena, el ácido dimetilolpropiónico como un monómero de hiperramificación y el pentaeritritol como un agente de control de peso molecular.

Aún otra modificación del proceso anterior incluye producir el polioli de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero el agente de control de peso molecular y los monómeros altamente ramificados y una porción del extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante del extensor de cadena. Típicamente, la mezcla de monómero contiene desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 60 y más preferiblemente desde un 30 hasta un 40 por ciento en peso del extensor de cadena en la primera etapa, añadiendo lo restante del extensor de cadena durante la segunda etapa.

Un ejemplo del polioli de copoliéster altamente ramificado resultante que se ha producido mediante tal proceso de dos pasos tiene la siguiente estructura:



Estructura 3

35

donde la mezcla de monómero que se usa para producir el polirol de copoliéster altamente ramificado de la Estructura 3 incluye la caprolactona como un extensor de cadena, el ácido dimetilolpropiónico como un monómero de hiperramificación y el pentaeritritol como un agente de control de peso molecular.

40

Se pueden modificar los dos pasos anteriores polimerizando primero los monómeros altamente ramificados y una porción del extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante del extensor de cadena. Típicamente, la mezcla de monómero contiene desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 60 y más preferiblemente desde un 30 hasta un 40 por ciento en peso del extensor de cadena en la primera etapa, añadiendo lo restante del extensor de cadena durante la segunda etapa.

45

Todavía en otra alternativa, se produce el polirol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero el agente de control de peso molecular y una porción de los monómeros altamente ramificados y una porción del extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de los monómeros altamente ramificados y del extensor de cadena. Así, en el primer paso, se polimeriza la mezcla de monómero, que incluye una porción de los monómeros altamente ramificados, una porción del extensor de cadena y el agente de control de peso molecular, y entonces en la segunda etapa, se continúa la polimerización con la adición de las porciones restantes de los monómeros altamente ramificados y del extensor de cadena. Típicamente, la mezcla de monómero contiene desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 60 y más preferiblemente desde un 30 hasta un 40 por ciento en peso del extensor de cadena, y desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 80 y más preferiblemente desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso de los monómeros altamente ramificados en la primera etapa, añadiendo lo restante del extensor de la cadena y de los monómeros altamente ramificados durante la segunda etapa.

55

Todavía en otra alternativa, se produce el polirol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero porciones del agente de control de peso molecular, los monómeros altamente ramificados y el extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de dicho agente de control de peso molecular, los monómeros altamente ramificados y el extensor de cadena. Así, en el primer paso, se polimeriza la mezcla de monómero, que incluye porciones de los monómeros altamente ramificados, el extensor de cadena y el agente de control de peso molecular, y entonces en el segundo paso, se continúa la polimerización con la adición de las porciones restantes de los monómeros altamente ramificados, del extensor de cadena y del agente de control de peso molecular. Típicamente, la mezcla de monómero contiene desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 60 y más preferiblemente desde un 30 hasta un 40 por ciento en peso del extensor de cadena; contiene desde un 10 hasta un 90, preferiblemente

60

65

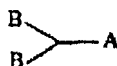
## ES 2 266 838 T3

desde un 20 hasta un 80 y más preferiblemente desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso del agente de control de peso molecular; y desde un 10 hasta un 90, preferiblemente desde un 20 hasta un 80 y más preferiblemente desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso de los monómeros altamente ramificados en la primera etapa, añadiendo lo restante del extensor de cadena y de los monómeros altamente ramificados durante la segunda etapa.

5

Otra estructura del polioli de copoliéster altamente ramificado que se produce a partir de una mezcla de monómero que contiene un monómero de hiperramificación de la fórmula:

10



donde A es un carboxilo y B es un hidroxilo tal como se muestra en la Estructura 4 de abajo:

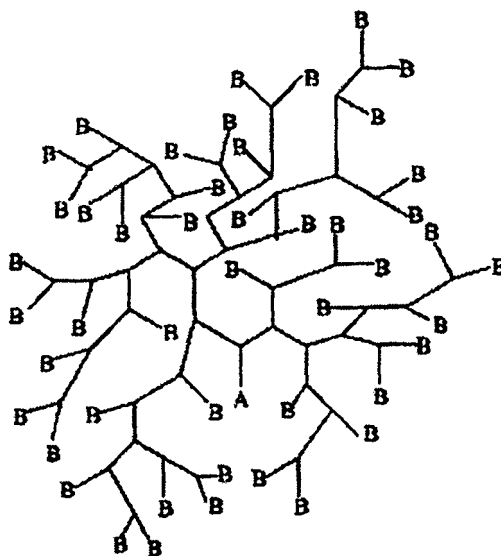
15

20

25

30

35



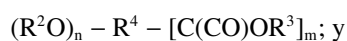
**Estructura 4**

40

Se polimeriza un polioli de copoliéster altamente ramificado preferido a partir de una mezcla de monómero que incluye:

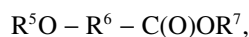
45

uno o más monómeros de hiperramificación que tienen la fórmula estructural:



50

un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, un éster de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos, teniendo dicho ácido hidroxicarboxílico la fórmula estructural:



55

donde:

$R^2$  y  $R^5$  son H o  $(O)C R^8$ ,

60

$R^3$  y  $R^7$  son H, un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  o un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  sustituido en el hidroxilo,

$R^4$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  que tiene  $m + n$  valencias libres,

$R^6$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  que tiene dos valencias libres,

65

$R^8$  es un H o un radical hidrocarbilo  $C_{1-200}$  y

$n + m$  está en el rango desde 3 hasta 6, con tal de que  $n$  o  $m$  sea 1.

## ES 2 266 838 T3

La mezcla de monómero que se ha descrito antes preferiblemente incluye además un agente de control de peso molecular que tiene la fórmula:



donde:

$R^1$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-200}$  con valencias libres que están en el rango desde 1 hasta 6,

$Z$  es un grupo hidroxilo, carboxilo, amina o epóxido, y  $k$  está en el rango desde 1 hasta 6.

Se puede preparar el polioli de copoliéster altamente ramificado mediante los procesos que se han mencionado antes mediante un proceso en discontinuo o un proceso de polimerización continuo.

Generalmente, los procesos que se han descrito para formar el polioli de copoliéster tienen lugar a temperaturas de reacción en el rango desde 60°C hasta 200°C y preferiblemente, en el rango desde 80°C hasta 170°C; con tiempos de reacción típicos que están en el rango desde 1 hora hasta 24 horas, preferiblemente desde 1 hora hasta 4 horas. Se puede catalizar la polimerización mediante catalizadores de poliéster convencionales, tales como el di(2-etilhexanoato) de estaño (II) ( $Sn(O_2CC_7H_{15})_2$ ).

### Otros aditivos

Además del polioli de copoliéster altamente ramificado, el barniz puede contener hasta un 98% en peso, preferiblemente en el rango desde un 50% hasta un 95% en peso de un polímero acrílico, un poliéster, una resina alquídica, una resina alquídica acrílica, un acetato butirato de celulosa, un polímero acrílico iminado, un copolímero de acetato de vinilo y etileno, nitrocelulosa, un plastificante o una combinación de ellos, estando basados todos los porcentajes en peso en el peso total de sólidos de barniz.

Se polimerizan convencionalmente los polímeros acrílicos útiles que poseen un peso molecular promedio en peso que está en el rango desde 3.000 hasta 100.000 y una  $T_g$  que está en el rango desde 0°C hasta 100°C a partir de una mezcla de monómero que puede incluir:

uno o más de los siguientes monómeros:

un (met)acrilato de alquilo, por ejemplo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo; un (met)acrilato de hidroxialquilo, por ejemplo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, el (met)acrilato de hidroxibutilo, el ácido (met)acrílico; el estireno; y un (met)acrilato de alquilaminoalquilo, por ejemplo, el (met)acrilato de dietilaminoetilo o el (met)acrilato de *t*-butilaminoetilo;

y uno o más de los siguientes aceites secantes:

ésteres de aceite secantes de tipo viniloxazolina de ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de resina de aceite de resina, y ácidos grasos de aceite de tung.

Se polimeriza un polímero preferido a partir de una mezcla de monómero que contiene un (met)acrilato de alquilo, un acrilato de hidroxialquilo, un acrilato de alquilaminoalquilo y un éster de una viniloxazolina de ácidos grasos de aceite secantes.

Se pueden obtener los polímeros acrílicos iminados adecuados haciendo reaccionar polímeros acrílicos que tienen grupos carboxilo con la propilenimina.

Los poliésteres típicamente útiles tienen un peso molecular promedio en peso que está en el rango desde 1500 hasta 30.000 y una  $T_g$  en el rango desde -50°C hasta +100°C. También se enumeran en la Patente US 6.221.494 algunos de los otros poliésteres adecuados en la columna 5 y 6, que se incorpora aquí por referencia. El poliéster adecuado es el producto de esterificación de un ácido dicarboxílico alifático o aromático, un polioli, un diol, un anhídrido cíclico aromático o alifático y un alcohol cíclico. Un poliéster preferido es el producto de esterificación del ácido adípico, el trimetilolpropano, el hexanodiol, el anhídrido hexahidroftálico y el dimetilolciclohexano.

Los butiratos acetatos de celulosa adecuados son proporcionados por Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee bajo los nombres comerciales de CAB-381-20 y CAB-531-1.

Un copolímero (cera) de acetato de vinilo-etileno adecuado es proporcionado por Honeywell Specialty Chemicals-Wax and Additives, Morristown, New Jersey, bajo la marca comercial A-C<sup>®</sup> 405 (T) Copolímero de Etileno-Acetato de Vinilo.

## ES 2 266 838 T3

Las resinas de nitrocelulosa adecuadas tienen preferiblemente una viscosidad de aproximadamente 1/2-6 segundos. Preferiblemente, se usa una mezcla de resinas de nitrocelulosa. Opcionalmente, el barniz puede contener goma éster y aceite de castor.

5 Las resinas alquídicas adecuadas son los productos de esterificación de un ácido graso de aceites secantes, tales como el aceite de linaza y el ácido graso de resina, el aceite de castor deshidratado, un alcohol polihídrico, un ácido dicarboxílico y un ácido monocarboxílico aromático. Los alcoholes polihídricos típicos que se pueden usar para preparar la resina alquídica que se usa en esta invención son la glicerina, el pentaeritritol, el trimetiletano, el trimetilolpropano; glicoles, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el butanodiol y el pentanodiol. Los ácidos o los  
10 anhídridos dicarboxílicos típicos que se pueden usar para preparar la resina alquídica son el ácido ftálico, el anhídrido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico maleico, y el ácido fumárico. Los ácidos aromáticos monocarboxílicos típicos son el ácido benzoico, el ácido butilbenzoico paraterciario, el ácido fenolacético y el ácido trietilbenzoico. Una resina alquídica preferida es un producto de reacción de un polímero acrílico y una resina alquídica.

15 Los plastificantes adecuados incluyen el butil bencil ftalato, el dibutil ftalato, el trifenil fosfato, el 2-etilhexilbencil ftalato, el dicitlohexilftalato, el dialil tolueno ftalato, el dibencil ftalato, el butilciclohexil ftalato, los ésteres mixtos del ácido benzoico y del ácido de aceites grasos de pentaeritritol, el poli(propileno adipato) dibenzoato, el dietilenglicol dibenzoato, el tetrabutildisuccinato, el butil ftalil butil glicolato, el acetiltributil citrato, el dibencil sebacato, el tricresil fosfato, la etil tolueno sulfonamida, el di-2-etil-hexiléster del hexametileno diftalato, y el di(metilciclohexil)  
20 ftalato. Un plastificante preferido de este grupo es el butil bencil ftalato.

Si se desea, el barniz puede incluir secantes metálicos, agentes quelantes, o una combinación de ellos. Los secantes organometálicos adecuados incluyen el naftenato de cobalto, el naftenato de cobre, el tallato de plomo, el naftenato de calcio, el naftenato de hierro, el naftenato de litio, el naftenato de plomo, el octoato de níquel, el octoato de zirconio,  
25 el octoato de cobalto, el octoato de hierro, el octoato de zinc, y los dilauratos de alquilestaño, tales como el dilaurato de dibutilestaño. Los agentes quelantes adecuados incluyen el monoversatato monoisopropóxido de aluminio, el (monoisopropil)ftalato de aluminio, el monoversatato dietoxietóxido de aluminio, el butóxido terciario de aluminio, el quelato del éster monoacetacético del diisopropóxido de aluminio y el isopropóxido de aluminio.

30 Se proporcionan detalles adicionales de los siguientes aditivos en las Patentes US 3.585.160, 4.242.243, 4.692.481, y US Re 31.309, que se incorporan aquí por referencia.

El barniz de la presente invención puede además contener como mínimo un disolvente orgánico que se selecciona típicamente a partir del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, tales como, la nafta de petróleo o los xilenos;  
35 cetonas, tales como, la metil amil cetona, la metil isobutil cetona, la metil etil cetona o la acetona; ésteres, tales como el acetato de butilo o el acetato de hexilo; ésteres de glicoléter, tales como, el acetato de monometiléter del propilenglicol; y alcoholes, tales como el isopropanol y el butanol. La cantidad de disolvente orgánico que se añade depende del nivel de sólidos deseado así como de la cantidad deseada de VOC del barniz.

40 El nivel de sólidos del barniz de la presente invención puede variar en el rango desde un 5 por ciento hasta un 100 por ciento, preferiblemente en el rango desde un 7 por ciento hasta un 80 por ciento y más preferiblemente en el rango desde un 10 por ciento hasta un 60 por ciento, estando basados todos los porcentajes en el peso total del barniz.

Para mejorar la resistencia a los agentes atmosféricos de un recubrimiento transparente, se puede añadir desde un  
45 0,1 hasta un 5 por ciento en peso, preferiblemente desde un 1 hasta un 2,5 por ciento en peso y más preferiblemente desde un 1,5 hasta un 2 por ciento en peso, basado en el peso del sólido de barniz, de un estabilizador de luz ultravioleta o de una combinación de estabilizadores y absorbentes de luz ultravioleta. Estos estabilizadores incluyen absorbentes de luz ultravioleta, apantallantes, quenchers y estabilizadores de la luz específicos de tipo amina impedida. También, se puede añadir desde aproximadamente un 0,1 hasta un 5% en peso de antioxidante, basado en el peso total del sólido  
50 de barniz. La mayoría de los estabilizadores anteriores son proporcionados por Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York.

En el uso, se aplica típicamente una capa del barniz sobre un sustrato mediante técnicas convencionales, tales como, la pulverización, la pulverización electrostática, el barnizado con rodillo, la inmersión o el cepillado. Si se usa  
55 como un recubrimiento transparente, se aplica una capa que posee un grosor en el rango desde 25 micrómetros hasta 76 micrómetros sobre un sustrato de metal, tal como, una carrocería automotriz, que a menudo se pre-recubre con otras capas de recubrimiento, tales como una electrocapa, un cebador y una capa base. Se puede secar el barniz a temperatura ambiente o se puede secar durante la aplicación durante aproximadamente desde 2 hasta 60 minutos a temperaturas de secado elevadas que están en el rango desde aproximadamente 50°C hasta 100°C. El barniz puede  
60 contener pigmentos y se puede aplicar como un monorecubrimiento o como una capa de recubrimiento base sobre un sustrato cebado.

Típicamente, se aplica una capa de una composición de recubrimiento transparente convencional mediante técnicas convencionales, tales como la pulverización, la pulverización electrostática, el barnizado con rodillo, la inmersión o  
65 el cepillado sobre un barniz de recubrimiento de base que se describió arriba. Generalmente, se adiciona una capa del barniz de recubrimiento de base durante desde 1 minuto hasta dos horas a temperatura ambiente o elevada antes de la aplicación de la composición de recubrimiento transparente. Las composiciones de recubrimiento transparente adecuadas pueden incluir composiciones entrecruzadas de isocianato en dos packs, tales como el 72200S ChromaPremier®

## ES 2 266 838 T3

*Productive Clear* mezclado con un activador, tal como el *12305S ChromaPremier® Activator*, o la composición *3480S Low VOC Clear* activada con el *194S Imron Select® Activator*. Las composiciones de recubrimiento transparentes entrecruzadas libres de isocianato, tales como el *1780S Iso-Free Clearcoat* activado con el *1782S Converter* y mezcladas con el *1775S Mid-Temp Reducer* también son adecuadas. Los barnices transparentes adecuados pueden incluir la composición *480S Low VOC Ready to Spray Clear*. Todas las composiciones de recubrimiento transparentes anteriores son proporcionadas por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

Si se desea, se puede pigmentar la composición para formar un monorecubrimiento o un recubrimiento base coloreado, o un cebador. Se puede añadir desde un 0,01% hasta un 200% en peso aproximadamente, basado en el peso de sólido de barniz, de pigmentos coloreados y en escamas convencionales usando técnicas convencionales en las que se forma primero una pasta de molturación que contiene pigmentos, dispersantes, aditivos y disolventes. Típicamente, entonces se mezcla la una pasta de molturación con los restantes componentes del barniz para formar un barniz pigmentado. Se puede aplicar y secar esta composición tal como se describió arriba.

Los pigmentos de escama adecuados incluyen la escama de aluminio brillante, la escama de aluminio extremadamente fina, la escama de aluminio de tamaño de partícula medio, y la escama de aluminio gruesa media brillante; la escama de mica recubierta con pigmento de dióxido de titanio que también se conoce como pigmento perla. Los pigmentos coloreados adecuados incluyen el dióxido de titanio, el carbón negro, el tóner rojo mono azo, el óxido de hierro rojo, el castaño de quinacridona, el óxido rojo transparente, el violeta de carbazol de dioxazina, el azul de hierro, el azul de indantrona, el titanato de cromo, el amarillo de titanio, el naranja permanente mono azo, el amarillo de ferrita, el amarillo de bencimidazolona mono azo, el óxido amarillo transparente, el amarillo de isoindolina, el amarillo de tetracloroisoindolina, el naranja de antantrona, el amarillo de cromato de plomo, el verde de ftalocianina, el rojo de quinacridona, el castaño de perileno, el violeta de quinacridona, el amarillo de cromo pre-oscurcido, el rojo de tioindigo, la viruta de óxido rojo transparente, el naranja de molibdato, y el rojo naranja de molibdato.

El barniz de la presente invención también es adecuado para proporcionar recubrimientos sobre una variedad de sustratos, tales como sustratos de metal, plástico, compuestos, de madera y de hormigón. El presente barniz también es especialmente adecuado para proporcionar capas de base pigmentadas en el OEM de automoción o en las aplicaciones de reacabado que se usan típicamente en las carrocerías de recubrimiento.

Estos barnices también son adecuados como recubrimientos transparentes o pigmentados en las aplicaciones de recubrimiento industriales y de mantenimiento.

El barniz de la presente invención también puede contener aditivos convencionales, tales como, estabilizadores, agentes de control de reología, agentes de flujo, agentes endurecedores, rellenos y esferas huecas. Tales aditivos adicionales dependerán del uso que se pretende del barniz. Típicamente no se incluyen los rellenos, las esferas huecas, los pigmentos, y otros aditivos que afectarían adversamente a la claridad del recubrimiento si se pretende utilizar el barniz como un recubrimiento transparente.

### *Procedimientos de Prueba*

Se usaron los siguientes procedimientos de prueba para generar los datos que se muestran en los ejemplos de abajo:

#### *Prueba de Resistencia al Astillado*

Esta prueba utiliza un gravelómetro y sigue el procedimiento que se describió en ASTM-D-3170-87 usando un ángulo de panel de 55° con paneles y piedras que se mantienen en el congelador durante un mínimo de 2 horas antes del astillado (se probaron los paneles con 0,47 litros (1 pinta)/1,42 litros (3 pintas) de piedras después de un cocido @ 60°C (140°F) de 30 minutos y entonces un secado al aire durante 7 días adicionales (prueba de astillado en seco) y también el cocido durante 30 minutos a 60°C (140°F) y entonces un secado al aire durante 7 días adicionales seguido de 96 horas adicionales en una cabina de humedad (ASTM-D-2247-99) a un 100% de humedad relativa (prueba de astillado en húmedo).

#### *Medida de Brillo*

Se midió el brillo a 20° y 60° usando un *Byk-Gardener Glossmeter*.

#### *Distinción de Imagen (DOI)*

Se midió la DOI usando un *Dorigon II* (HunterLab, Reston, VA). Se ilustra la invención mediante los siguientes Ejemplos. Todas las partes y los porcentajes son en una base de peso a menos que se indique de otro modo.

### **Ejemplos**

Se prepararon y se usaron las siguientes soluciones de polioli de copoliéster altamente ramificado para formar composiciones de recubrimiento.

## ES 2 266 838 T3

### *Solución de Polioli de Copoliéster Altamente Ramificada 1*

Se sintetizó un polioli de copoliéster altamente ramificado esterificando el ácido dimetilolpropiónico y la  $\epsilon$ -caprolactona con un Catalizador de Estaño (II) tal como sigue:

5 Se cargaron los siguientes constituyentes en un recipiente de tres bocas de 3 litros equipado con un agitador mecánico, un termopar, una cabeza de destilación de camino corto con un condensador de agua bajo un flujo de nitrógeno:

10 ácido dimetilolpropiónico (DMPA, 320 g, 2,39 moles),  $\epsilon$ -caprolactona (640 g, 5,6 moles), di(2-etilhexanoato) de estaño (II) ( $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$ ), 6 g, 0,015 moles), xileno (40 ml) y calentado a 180°C. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante medidas del número ácido y por el volumen de agua que se recogió. Después de 7 horas, se recogieron 32 ml de agua, se extrajo 1 g de muestra y se disolvió en 10 ml de DMSO (dimetilsulfóxido), y se determinó el número ácido (8,3) mediante una valoración con KOH 0,1 N en metanol. Se añadió el polímero transparente caliente, viscoso, y ligeramente amarillo desde el reactor en un contenedor. El polímero tenía un  $M_n$  de 13.100, un  $M_w/M_n$  de 3,1 según se determinó por GPC vs estándares de poliestireno en THF (tetrahidrofurano) a temperatura ambiente,  $T_g = -43^\circ\text{C}$  determinada por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), y un -OH EW calculado (peso equivalente de hidroxilo) de 340.

20 Para reducir la viscosidad, se disolvió el polioli de copoliéster en un acetato de propilenglicol monometiléter hasta un peso de sólidos de un 64%.

### *Solución de Polioli de Copoliéster Altamente Ramificada 2*

25 Se sintetizó un polioli de copoliéster altamente ramificado esterificando el ácido dimetilolpropiónico y la  $\epsilon$ -caprolactona y el pentaeritritol con un catalizador de estaño (II) tal como sigue:

30 Se cargaron los siguientes constituyentes en un recipiente de tres bocas de 3 litros equipado con un agitador mecánico, un termopar, una cabeza de destilación de camino corto con un condensador de agua bajo un flujo de nitrógeno:

35 ácido dimetilolpropiónico (DMPA, 400 g, 2,98 moles), pentaeritritol (32,4 g, 0,24 moles), di(2-etilhexanoato) de estaño (II) ( $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$ ), 6 g, 0,015 moles), xileno (10 g) y calentado a 180°C. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante medidas del número ácido y por el volumen de agua que se recogió. Después de 12 horas, se recogieron 51 ml de agua, se extrajo 1 g de muestra y se disolvió en 10 ml de DMSO (dimetilsulfóxido), y se determinó el número ácido (3,7) mediante una valoración con KOH 0,1 N en metanol. Se redujo la calefacción de la reacción hasta 120°C y se añadió lentamente la  $\epsilon$ -caprolactona (800 g, 7,0 moles) en 3-5 minutos. Después de 85 minutos, se extrajeron 0,1 g de muestra, se añadieron 0,01 g de undecano y se disolvieron en 1 ml de THF, y entonces se analizaron por CG (Cromatografía de Gases) para verificar esencialmente la conversión completa de la  $\epsilon$ -caprolactona. Se añadió el polímero transparente caliente, viscoso, y ligeramente amarillo desde el reactor en un contenedor. El polímero tenía un  $M_n$  de 5.500, un  $M_w/M_n$  de 2,1 según se determinó por GPC vs estándares de poliestireno en DMAC a 135°C, una viscosidad intrínseca de 0,082 dl/g, una  $T_g = -47^\circ\text{C}$  por DSC, y un -OH calculado de EW 350.

45 Para reducir la viscosidad, se disolvió el polioli de copoliéster en un acetato de propilenglicol monometiléter hasta un peso de sólidos de un 64%.

### *Solución de Polioli de Copoliéster Altamente Ramificada 3*

50 Se sintetizó un polioli de copoliéster altamente ramificado esterificando el ácido dimetilolpropiónico y la  $\epsilon$ -caprolactona y el pentaeritritol con un catalizador de estaño (II) tal como sigue:

55 Se cargaron los siguientes constituyentes en un recipiente de tres bocas de 3 litros equipado con un agitador mecánico, un termopar, una cabeza de destilación de camino corto con un condensador de agua bajo un flujo de nitrógeno:

60 ácido dimetilolpropiónico (DMPA, 250 g, 1,86 moles), pentaeritritol (20,2 g, 0,15 moles), di(2-etilhexanoato) de estaño (II) ( $\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$ ), 6 g, 0,015 moles), xileno (10 g) y calentado a 180°C. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante medidas del número ácido y por el volumen de agua que se recogió. Después de 11 horas, se recogieron 30 ml de agua, se extrajo 1 g de muestra y se disolvió en 10 ml de DMSO (dimetilsulfóxido), y se determinó el número ácido (3,9) mediante una valoración con KOH 0,1 N en metanol. Se redujo la calefacción de la reacción hasta 120°C y se añadió la  $\epsilon$ -caprolactona (800 g, 7,0 moles) lentamente en 3-5 minutos. Después de 80 minutos, se extrajeron 0,1 g de muestra y se añadieron 0,01 g de undecano y se disolvieron en 1 ml de THF, y entonces se analizaron por CG para verificar esencialmente la conversión completa de la  $\epsilon$ -caprolactona. Se añadió el polímero transparente caliente, viscoso, y ligeramente amarillo desde el reactor en un contenedor. El polímero tenía una  $T_g = -51^\circ\text{C}$  por DSC, y un -OH EW calculado de 490.

65 Para reducir la viscosidad, se disolvió el polioli de copoliéster en un acetato de propilenglicol monometiléter hasta un peso de sólidos de un 64,5%.

## ES 2 266 838 T3

### *Solución de Polioli de Copoliéster Altamente Ramificada 4*

Se sintetizó un polioli de copoliéster altamente ramificado esterificando el ácido dimetilolpropiónico, el pentaeritritol y la  $\epsilon$ -caprolactona tal como sigue:

5

Se cargaron los siguientes constituyentes en un reactor de 12 litros equipado con un agitador mecánico, un termopar, una cabeza de destilación de camino corto con un separador de agua bajo un flujo de nitrógeno:

10	Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	2063,4
	Pentaeritritol (PE)	167,1
	2-Etilhexanoato de estaño (II)	31,0
15	Xileno	108,3

Se calentó la mezcla de reacción hasta su temperatura de reflujo y se recogió el agua de reacción del separador de agua. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante la cantidad de agua que se recogió y no se permitió que la temperatura de reacción excediera los 185°C. Se añadieron 20 g adicionales de xileno a lo largo de la reacción para mantener la temperatura de reflujo por debajo de 185°C. Cuando la cantidad de agua recogida se aproximó al valor teórico (277 g), se usaron las determinaciones del número ácido para determinar el punto final, que era un número ácido menor que 5. A un número ácido determinado de 1,7, se permitió que se enfriara el reactor hasta 120°C. Entonces, se añadieron 4126,8 g de  $\epsilon$ -caprolactona lentamente durante un período de 15-20 minutos a través de un embudo de adición. Se mantuvo el reactor a 120°C hasta que los sólidos excedieron el 95%. Entonces se permitió que se enfriara el reactor hasta 90°C y se diluyó la solución de polímero resultante con 1391,8 g de metiletilcetona. Se usó aire forzado para enfriar el reactor por debajo de 50°C.

El polímero tenía un  $M_n$  de 5.035, un  $M_w/M_n$  de 1,68 (determinado por GPC usando poliestireno como estándar con una columna SEC high MW), un OH# igual a 184,5, y un -OH EW calculado de 300,2. La solución de polímero tenía un contenido de sólidos de un 80,2%, una viscosidad Gardner Holdt de V+1/4, y el número ácido final era de 2,1 corregido para sólidos.

### 35 *Solución de Polioli de Copoliéster Altamente Ramificada 5*

Se sintetizó un polioli de copoliéster altamente ramificado al azar esterificando el ácido dimetilolpropiónico, el pentaeritritol y la  $\epsilon$ -caprolactona tal como sigue:

40 Se cargaron los siguientes constituyentes en un reactor de 12 litros equipado con un agitador mecánico, un termopar, una cabeza de destilación de camino corto con un separador de agua bajo un flujo de nitrógeno:

45	Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	1668,8
	Pentaeritritol (PE)	67,6
	2-Etilhexanoato de estaño (II)	25,1
50	$\epsilon$ -Caprolactona (CL)	3337,6
	Xileno	87,6

Se calentó la mezcla de reacción hasta su temperatura de reflujo y se recogió el agua de reacción del separador de agua. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante la cantidad de agua que se recogió y no se permitió que la temperatura de reacción excediera los 185°C. Se añadieron 40 g adicionales de xileno a lo largo de la reacción para mantener la temperatura de reflujo por debajo de 185°C. Cuando la cantidad de agua recogida se aproximó a la cantidad teórica de 224 g, se usaron las determinaciones del número ácido para determinar el punto final, que era un número ácido menor que 5. A un número ácido determinado de 3,0, se permitió que se enfriara el reactor hasta 90°C. Entonces, se mantuvo el reactor a 120°C hasta que los sólidos de reacción excedieran el 95%. Se permitió que se enfriara el reactor hasta 90°C y se diluyó la solución de polímero con 2537,3 g de monometil éter de polietilenglicol. Se usó aire forzado para enfriar el reactor por debajo de 50°C.

65 El polímero tenía un  $M_n$  de 7.065, un  $M_w/M_n$  de 3,27 (determinado por GPC usando poliestireno como estándar con una columna SEC high MW), un OH# igual a 166,8, y un -OH EW calculado de 335,8. La solución de polímero tenía un contenido de sólidos de un 65,6%, una viscosidad Gardner Holdt de V+1/2, y el número ácido final de 2,5.

## ES 2 266 838 T3

### *Ejemplos de Barnices de Capa Base*

#### *Preparación de la Capa Base*

5 Se produjo un Coloreado de tipo Compuesto Metálico Rojo A mezclando juntamente, en un mezclador de aire, los componentes que se muestran abajo proporcionados por DuPont Company, Wilmington, Delaware:

Componente	Descripción	Gramos
864J	Coloreado Magenta DuPont MasterTint®	7884,55
813J	Coloreado de Aluminio Grueso Medio DuPont MasterTint®	1010,06
Total		8894,61

15

20 Se produjo un Coloreado de tipo compuesto Metálico Rojo B mezclando juntamente, en un mezclador de aire, los componentes que se muestran abajo proporcionados por DuPont Company, Wilmington, Delaware:

Componente	Descripción	Gramos
864J	Coloreado Magenta DuPont MasterTint®	5870,26
813J	Coloreado de Aluminio Grueso Medio DuPont MasterTint®	924,35
Total		6794,61

30

Se preparó una Mezcla de Disolventes C mezclando los siguientes ingredientes en un mezclador de aire:

#### *Mezcla de Disolventes C*

Componente	Gramos
Acetato de butilo	7964,60
Metil amil cetona	3413,40
Total	11378,00

45 Se produjo una solución D de CAB, que se muestra abajo, añadiendo lentamente butirato acetato de celulosa al disolvente mientras se mezcla en un mezclador de aire:

Componente	Descripción	Gramos
Mezcla de Disolvente C	Mezcla de Disolventes	5055,57
CAB-381-20*	acetato butirato de celulosa	669,12
AB-531-1*	acetato butirato de celulosa	223,04
Total		5947,73

55

\*Proporcionado por Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee.

60 Se produjo la Dispersión de Cera E tal como sigue:

65 Se añadieron 5508,25 partes en peso de xileno sobre un reactor lleno con nitrógeno, seguido de 826,50 partes en peso de Copolímero de Acetato de Vinilo-Etileno A-C® 405 (T) proporcionado por Honeywell Specialty Chemicals-Wax and Additives, Morristown, New Jersey. Se calentó esta mezcla, con agitación vigorosa, hasta 68°C (154°F), y se mantuvo durante 60 minutos. Mientras todavía se mezclaba, se añadieron 7472,47 partes en peso de acetato de butilo con una temperatura entre 66,7°C y 68,9°C (desde 152°F hasta 156°F) durante 10 minutos a una velocidad de 751,7 partes en peso por minuto. La temperatura descendió hasta aproximadamente 50°C (122°F) y se mezcló el lote durante

## ES 2 266 838 T3

30 minutos adicionales a esta temperatura. Entonces se enfrió el lote hasta un máximo de 30°C (86°F), con mezcla, durante una hora adicional, y entonces se filtró.

Se prepararon los barnices de la capa base de los Ejemplos Comparativos 1 y 3 y los Ejemplos 2 y 4 de la presente invención añadiendo los componentes que se enumeraron en la Tabla 1 y agitándolos entonces con un agitador mecánico:

TABLA 1

Componente	Ej. Comp. 1	Ej. 2	Ej. Comp. 3	Ej. 3
Coloreado de Tipo Compuesto Metálico Rojo A	518,42	518,42		
Coloreado de Tipo Compuesto Metálico Rojo B			387,16	387,16
Aglutinante de Capa Base ChromaPremier® 62320F	453,30		579,37	
Solución de CAB D		156,15		200,34
Solución de Polioliol de Copoliéster Altamente Ramificada 5		35,86		45,65
Dispersión de Cera E		261,86		334,69
ChromaSystems®7175S Basemaker	828,27		833,47	
Mezcla de Disolventes C		827,72		832,16
Total	1799,99	1800,01	1800,00	1800,00

### Preparación del Panel

Se preparó el *DuPont Variprime® Self-Etching Primer* mezclando juntamente 600 gramos de *615S Variprime®* con 400 gramos de *616S Converter*, proporcionado todo por DuPont Company, Wilmington, Delaware. Se pulverizó el *Self-Etching Primer* de acuerdo con las instrucciones en el *ChromaSystem™ Technical Manual* proporcionado por DuPont Company, Wilmington, Delaware sobre paneles de acero laminado en frío (lijados con papel de lija Norton 80-D proporcionado por Norton, Worcester, Massachusetts, y lavados dos veces con *DuPont 3900S First Kean™* proporcionado por DuPont Company, Wilmington, Delaware) resultando en un grosor de lámina desde 25,4 hasta 28 micrómetros (desde 1,0 hasta 1,1 mils). Entonces se aplicaron las capas base de tipo ChromaPremier® (Muestras de la 1 a la 4) según las instrucciones de la *ChromaPremier® Basecoat* en el *ChromaSystem™ Technical Manual*, resultando en grosores de lámina desde 51 hasta 56 micrómetros (desde 2,0 hasta 2,2 mils). Después de la superposición de capas, se aplicó el *72200S ChromaPremier® Productive Clear* (528 gramos de *72200S ChromaPremier® Productive Clear* mezclados con 187 gramos de *12305S ChromaPremier® Activator* y 185 gramos de *12375S ChromaPremier® Medium Reducer*, todo proporcionado por DuPont Company, Wilmington, Delaware) según las instrucciones en el *ChromaSystem™ Technical Manual*, resultando en un grosor de lámina desde 58 hasta 61 micrómetros (desde 2,3 hasta 2,4 mils). Después de la superposición de capas, se cocieron los paneles durante 30 minutos a 60°C (140°F). Entonces se envejecieron los paneles durante una semana a aproximadamente 25°C y @ 50% de humedad relativa antes de la prueba.

### Resultados de la Prueba

Abajo en la Tabla 2 están los valores de brillo (usando un brillómetro BYK-Gardner) y de la distinción de imagen (usando un indicador Dorigon II) en los paneles de la capa base/capa transparente:

## ES 2 266 838 T3

TABLA 2

Capa base*	20° Brillo	60° Brillo	DOI
Ej. Comp. 1	78,8	89,6	96,7
Ej. 2	86,2	93,3	93,8
Ej. Comp. 3	89,4	93,8	97,5
Ej. 4	87,9	93,7	96,3

\* Se recubrieron además todas las capas base con la capa transparente que se describió arriba en la preparación del panel.

La presencia de resina hiperramificada en las capas base no afectó a la calidad de la apariencia del recubrimiento.

Se sometieron los paneles de la capa base/capa transparente a la prueba de resistencia al astillado que se describió primero. Se muestran los resultados en la Tabla 3 de abajo:

TABLA 3

Capa base*	Resistencia al Astillado en Seco		Resistencia al Astillado en Húmedo	
	1 Pinta	3 Pintas	1 Pinta	3 Pintas
Ej. Comp. 1	4 BV	4 BV	3 BV	2 BV
Ej. 2	6 BV	5 BV	6 V V	5 V V
Ej. Comp. 3	5 BB/BV	4 BB/BV	3 V V	3 V V
Ej. 4	6 V V	6 V V	5 V V	6 V V

\* Se recubrieron además todas las capas base con la capa transparente que se describió arriba en la preparación del panel.

Nomenclatura para la Tabla 3:

V V significa pérdida de adhesión entre las láminas del *DuPont Variprime® Self-Etching Primer*.

BB significa pérdida de adhesión entre las láminas de la capa base.

BV significa pérdida de adhesión entre la capa base y el *DuPont Variprime® Self-Etching Primer*.

Los datos mostraron que la eficiencia del astillado de los paneles se benefició particularmente de la adición de resina hiperramificada sobre la capa base del barniz.

La Tabla 4 de abajo muestra los resultados de la prueba de adhesión de *X-hatch* y *grid hatch* (ASTM D3359) después de 96 horas en la cabina de humedad (ASTM-D-2247-99) a un 100% de humedad relativa. Se tomaron lecturas antes de la exposición (inicialmente), inmediatamente después de la retirada de la cabina de humedad (húmedo), y después de 24 horas de la recuperación.

# ES 2 266 838 T3

TABLA 4

Capa Base*	Adhesión de <i>X-Hatch</i>			Adhesión de <i>Grid Hatch</i>			
	Inicial	Húmedo	24 Hrs.**	Inicial	Húmedo	24 Hrs.**	Ampolla
Ej. Comp. 1	10	0 BV	10	9 BV	0 BV	7 BV	4 M
Ex. 2	10	10	10	8 BV	6 BV	8 BV	2 F
Comp. Ex. 3	10	7 BV	10	8 BV	5 BV	8 BV	6 F
Ex. 4	10	10	10	10	7 BV	8 BV	2 F

\* Se recubrieron además todas las capas base con la capa transparente que se describió arriba en la preparación del panel.

\*\* Después de 24 horas de recuperación.

Nomenclatura para la Tabla 4:

V V significa pérdida de adhesión entre las láminas del *DuPont Variprime® Self-Etching Primer*.

BV significa pérdida de adhesión entre la capa base y el *DuPont Variprime® Self-Etching Primer*.

Las tasas de formación de ampollas están basadas en ASTM D714-87.

Los datos mostraron que la resistencia a la humedad de los paneles se benefició particularmente de la adición de resina hiperramificada sobre las capas base del barniz.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un barniz que comprende una solución en uno o más disolventes orgánicos de un poliol de copoliéster altamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en número que está en el rango desde 1000 hasta 30.000, grupos hidroxilo que están en el rango desde 5 hasta 200 por cadena de polímero y grupos carboxilo que están en el rango desde 0 hasta 40 por cadena de polímero, polimerizando dicho poliol de copoliéster a partir de una mezcla de monómero que contiene un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidrocarboxílico, una lactona de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos; y uno o más monómeros de hiperramificación, 10 teniendo dichos monómeros de hiperramificación un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y tres grupos hidroxilo, o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, y donde la proporción de peso del monómero de hiperramificación respecto al extensor de cadena en dicha mezcla de monómero está en el rango desde 1/0,3 hasta 1/20.
- 15 2. El barniz de la reivindicación 1 donde dicha mezcla de monómeros comprende además un agente de control de peso molecular que tiene funcionalidades en el rango desde 1 hasta 6 que se seleccionan a partir del grupo que consiste en un hidroxilo, una amina, un epóxido, un carboxilo y una combinación de ellos.
- 20 3. El barniz de la reivindicación 1 donde dicha mezcla de monómeros contiene un monómero de hiperramificación que tiene dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, haciendo reaccionar más dicho poliol de copoliéster altamente ramificado con dicho rango de grupos hidroxilo.
- 25 4. El barniz de la reivindicación 1 donde dicho monómero de hiperramificación es un ácido dialquiloilpropiónico y dicha lactona es la caprolactona.
- 30 5. El barniz de la reivindicación 2 donde dicho monómero de hiperramificación es un ácido dialquiloilpropiónico, dicha lactona es la caprolactona y dicho agente de control de peso molecular es el pentaeritritol o el trimetilolpropano.
6. El barniz de la reivindicación 2 donde dicho monómero de hiperramificación es el ácido dimetilolpropiónico, dicha lactona es la caprolactona y dicho agente de control de peso molecular es el pentaeritritol.
- 35 7. El barniz de la reivindicación 1 ó 2 donde dicho barniz comprende un polímero acrílico, un poliéster, una resina alquídica, una resina alquídica acrílica, acetato butirato de celulosa, un polímero acrílico iminado, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, nitrocelulosa, un plastificante o una combinación de ellos.
- 40 8. El barniz de la reivindicación 1 ó 2 donde dicho barniz comprende además desecantes metálicos, agentes quelantes, o una combinación de ellos.
9. El barniz de la reivindicación 1 ó 2 que comprende en el rango desde un 2 por ciento en peso hasta un 100 por ciento en peso de dicho poliol de copoliéster altamente ramificado.
- 45 10. El barniz de la reivindicación 1 ó 2 que comprende en el rango desde 5 por ciento en peso hasta un 50 por ciento en peso de dicho poliol de copoliéster altamente ramificado.
11. El barniz de la reivindicación 1 ó 2 que comprende un pigmento, una escama o una combinación de ellos.
- 50 12. El barniz de la reivindicación 1 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado polimerizando dicho extensor de cadena y los monómeros altamente ramificados en un paso.
13. El barniz de la reivindicación 2 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado polimerizando dicho extensor de cadena, el agente de control de peso molecular y los monómeros altamente ramificados en un paso.
- 55 14. El barniz de la reivindicación 1 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero dichos monómeros altamente ramificados seguido de la polimerización de dicho extensor de cadena.
- 60 15. El barniz de la reivindicación 2 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero dicho agente de control de peso molecular y dichos monómeros altamente ramificados seguido de la polimerización de dicho extensor de cadena.
16. El barniz de la reivindicación 1 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero dichos monómeros altamente ramificados y una porción de dicho extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de dicho extensor de cadena.
- 65 17. El barniz de la reivindicación 2 donde se produce dicho poliol de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero dicho agente de control de peso molecular y dichos monómeros altamente ramificados y una porción de dicho extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de dicho extensor de cadena.

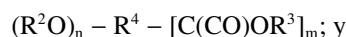
## ES 2 266 838 T3

18. El barniz de la reivindicación 2 donde se produce dicho polioli de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero dicho agente de control de peso molecular y una porción de dichos monómeros altamente ramificados y una porción de dicho extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de dichos monómeros altamente ramificados y dicho extensor de cadena.

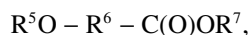
19. El barniz de la reivindicación 2 donde se produce dicho polioli de copoliéster altamente ramificado en etapas polimerizando primero porciones de dicho agente de control de peso molecular, dichos monómeros altamente ramificados y dicho extensor de cadena seguido de la polimerización de lo restante de dicho agente de control de peso molecular, dichos monómeros altamente ramificados y dicho extensor de cadena.

20. Un barniz que comprende un polioli de copoliéster altamente ramificado que se polimeriza a partir de una mezcla de monómero que comprende:

uno o más de los monómeros de hiperramificación que tienen la fórmula estructural:



un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, un éster de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos, teniendo dicho ácido hidroxicarboxílico la fórmula estructural:



donde:

$R^2$  y  $R^5$  son H u  $(O)CR^8$ ,

$R^3$  y  $R^7$  son H, un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  o un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  sustituido en el hidroxilo,

$R^4$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  que tiene  $m + n$  valencias libres,

$R^6$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-12}$  que tiene dos valencias libres,

$R^8$  es H o un radical hidrocarbilo  $C_{1-200}$  y

$n + m$  está en el rango desde 3 hasta 6, y con tal de que  $n$  o  $m$  sea 1.

21. El barniz de la reivindicación 20 donde dicha mezcla de monómero además comprende un agente de control de peso molecular que tiene la fórmula:



donde:

$R^1$  es un radical hidrocarbilo  $C_{1-200}$  con valencias libres que están en el rango desde 1 hasta 6,

$Z$  es un grupo hidroxilo, carboxilo, amina o epóxido, y  $k$  está en el rango desde 1 hasta 6.

22. Un proceso para producir un recubrimiento sobre la superficie de un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

aplicar una lámina de un barniz sobre dicha superficie, comprendiendo dicho barniz una solución en uno o más disolventes orgánicos de un polioli de copoliéster altamente ramificado que tiene un peso molecular promedio en número que está en el rango desde 1000 hasta 30.000, grupos hidroxilo que están en el rango desde 5 hasta 200 por cadena de polímero y grupos carboxilo que están en el rango desde 0 hasta 40 por cadena de polímero, polimerizando dicho polioli de copoliéster a partir de una mezcla de monómero que contiene un extensor de cadena que se selecciona a partir del grupo que consiste en un ácido hidroxicarboxílico, una lactona de un ácido hidroxicarboxílico y una combinación de ellos; y uno o más monómeros de hiperramificación, teniendo dicho monómero de hiperramificación un grupo carboxilo y dos grupos hidroxilo, dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y tres grupos hidroxilo, o tres grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, y donde la proporción en peso del monómero de hiperramificación respecto al extensor de cadena en dicha mezcla de monómero está en el rango desde 1/0,3 hasta 1/20; y

secar dicha lámina para formar dicho recubrimiento sobre dicha superficie de dicho sustrato.

23. El proceso de la reivindicación 22 donde dicha mezcla de monómero además comprende un agente de control de peso molecular que tiene funcionalidades en el rango desde 1 hasta 6 que se seleccionan a partir del grupo que consiste en un hidroxilo, una amina, un epóxido, un carboxilo y una combinación de ellos.

## ES 2 266 838 T3

24. El proceso de la reivindicación 22 ó 23 que comprende además aplicar una lámina de una composición de recubrimiento transparente sobre dicha lámina de dicho barniz.

5 25. El proceso de la reivindicación 24 donde dicho barniz es una composición de capa base pigmentada.

26. El proceso de la reivindicación 22 ó 23 donde dicho paso de secado tiene lugar bajo condiciones ambientales.

27. El proceso de la reivindicación 22 ó 23 donde dicho paso de secado tiene lugar a temperaturas elevadas.

10 28. El proceso de la reivindicación 22 ó 23 donde dicho barniz es una capa base pigmentada o una composición de capa transparente.

29. Un sustrato recubierto que se produjo de acuerdo con el proceso de la reivindicación 22 ó 23.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65